UEBER DIE

OXYDATIONSPRODUCTE

DER

SCHWEFELKOHLENSÄUREÄTHER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ROSTOCK

VORGELEGT VON

Hermann Topp.

BRAUNSCWEIG.
DRUCK VON M. BRUHN.
1874.

Dr. F. Salomon hatte die Güte, mir einen Theil seiner Arbeiten über die Schwefelkohlensäureäther, nämlich die Untersuchung der Oxydationsproducte derselben, zu überlassen, und erlaube ich mir die Resultate hiermit zu veröffentlichen.

Die Schwefelkohlensäureäther bilden bekanntlich eine Reihe und unterscheiden sich durch die Anzahl und die Lagerung der Schwefel- und Sauerstoffatome. Dieselben enthalten die Radicale Carbonyl und Carbsulfür, an welche entweder das Radical Sulfäthyl SC_2H_5 oder Oxäthyl OC_2H_5 angelagert sind.

Die Reihenfolge dieser Aether ergiebt sich aus der Zusammensetzung, vom Kohlensäureäther aufsteigend, von selbst und ist folgende:

1) $CO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ = Carbonyloxysulfodiäthyl.

2) $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ = Carbsulfürdioxydiäthyl.

3) $CO \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ = Carbonyldisulfodiäthyl.

4) $CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ = Carbsulfüroxysulfodiäthyl.

5) $CS \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ = Carbsulfürdisulfodiäthyl.

Zur Erreichung des Zweckes dieser Untersuchungen habe ich in dieser Arbeit drei aus der Reihe der Schwefelkohlensäureäther: Carbsulfüroxysulfodiäthyl, Carbsulfürdisulfodiäthyl und Carbonyldisulfodiäthyl in Hinsicht auf

ihre Oxydationsproducte studirt, und lag es nahe, zu muthmaassen, dass das in den meisten Aethern dieser Art vorkommende Radical SC_2H_5 in ein Aethylderivat der Schwefelsäuren übergehen würde, was auch in der That stattfand.

I. Oxydation des Carbsulfüroxysulfodiäthyl.

$$= CS \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}.$$

Diese unter dem Namen Xanthogensäureäther bekannte Verbindung ist von Zeise entdeckt und von Debus[1]) genauer beschrieben. — Ich stellte dasselbe nach der von Salomon[2]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Bromäthyl auf Carbsulfüroxyäthylsulfokalium (xanthogensaures Kali) dar, und muss ich dessen Aussage in Betreff der auf diese Weise sehr leichten und raschen Darstellung vollständig beipflichten.

Schon Debus giebt im Jahre 1850 in seiner Abhandlung über das Aethylbioxysulfocarbonat an, dass rauchende Salpetersäure sehr stark auf das schwefelkohlensaure Aethyloxyd (Xanthogensäureäther) einwirke. Nach Beendigung der Zersetzung und nachdem das schwefelkohlensaure Aethyloxyd vollständig aufgelöst sei, würde durch Verdünnen mit Wasser ein gelbes Oel ausgefällt.

Zur Oxydirung dieses Aethers liess ich denselben tropfenweise durch einen mit durchbohrtem Glashahn versehenen Trichter in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben, in welchem sich rothe rauchende Salpetersäure befand, einfliessen. Der Xanthogensäureäther wurde unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so

1) Ann. Chem. Pharm. 75, 125.
2) Journ. für pract. Chemie 6, 433.

dass selbst der Kolben stark gekühlt werden musste, von der Salpetersäure oxydirt unter Bildung von Untersalpetersäure, Stickoxyd und Kohlensäure. — Es passierte mir hierbei, dass, als ich den Aether in grösserer Quantität auf einmal in die Salpetersäure einfliessen liess, die Oxydation mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich ging, so dass die dabei in grosser Menge ausströmenden Dämpfe von Untersalpetersäure einen grossen Theil der Flüssigkeit mit sich rissen, und war es nur dem nicht festsitzenden Korke zu verdanken, dass das Gefäss nicht zersprengt wurde. — Nach einiger Zeit verdünnte ich die Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich als specifisch schwereres Product ein gelbes Oel abschied, das ich der besseren Trennung wegen im Scheidetrichter in Aether löste und gesondert auffing.

Wird Salpetersäure in zu grossem Ueberschuss bei der Oxydation angewandt, so fällt bei der Verdünnung mit Wasser kein öliger Körper nieder, die ganze Flüssigkeit ist dann in Wasser löslich, woraus ich schliessen musste, dass dieses gelbe Oel nur ein intermediäres Oxydationsproduct sei.

Um nun die vermuthlich gebildete organische Säure aus der vom Oel getrennten wässrigen Lösung zu erhalten, sättigte ich dieselbe in der Wärme mit kohlensaurem Blei, filtrirte vom überschüssig zugesetzten Bleicarbonat ab, verdampfte die Lösung zur Trockne und kochte den Rückstand mit Weingeist aus. —

Einen zweiten Theil der wässrigen Lösung sättigte ich mit kohlensaurem Kali, verdampfte die Lösung ebenfalls zur Trockne und behandelte auch diesen Rückstand mit siedendem Alkohol. Die heisse klare Lösung liess sogleich beim Erkalten das organische Kalisalz ausfallen.

Aus der weingeistigen Lösung des Bleisalzes schieden sich ebenso beim Erkalten und nachherigen Verdunsten unter der Luftpumpe vollständig farblose lange

Tafeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei der Analyse folgendes Resultat lieferten:

1) 0,15425 grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt:

0,0595 grm. CO_2 entspr. 10,52 % C.
0,0385 grm. H_2O „ 2,77 % H.

2) 0,16625 grm. Substanz gaben mit Schwefelsäure und Weingeist versetzt:

0,11425 grm. $PbSO_4$ entspr. 46,8 % Pb.

3) 0,118 grm. Substanz gaben mit kohlensaurem Natrium und Salpeter geschmolzen:

0,1285 grm. $BaSO_4$ entspr. 14,84 % S.

4) 0,1145 grm. Substanz verloren auf 110° C. erhitzt:

0,0045 grm. H_2O = 3,93 % = 1 Mol. H_2O.

Die einzelnen Analysen führen nun zu der Formel $C_4H_{12}PbS_2O_7$:

	gef.	ber.
C_4	= 10,52	10,83
H_{12}	= 2,77	 2,70
Pb	= 46,80	46,72
S_2	= 14,84	14,44
O_7	= —	25,28

Diese Formel ist die des äthylsulfonsauren Blei, welches die Formel $C_4H_{12}PbS_2O_7$ =

$$\begin{matrix} C_2H_5SO_2O \\ C_2H_5SO_2O \end{matrix} Pb + H_2O$$ besitzt.

Dasselbe ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Erhitzt man die Krystalle in einem Röhrchen, so blähen sie sich auf, schwärzen sich und der Rückstand enthält Schwefelblei.

Die freie Aethylsulfonsäure, Aethyldithion- oder Aethylschwefelsäure von Kolbe erhielt ich durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, und stellte dieselbe ein langsam krystallisirendes Oel dar. Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer und zieht an der Luft

begierig Feuchtigkeit an. Mit Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Bei der Analyse der freien Säure erhielt ich

21,35 % C berechnet 21,81 % C.
5,64 % H „ 5,45 % H

Ihre Darstellung geschieht auch noch durch Oxydation des Mercaptan [1]), des Zweifach-Schwefeläthyls und des Schwefelcyanäthyls [2]) durch Salpetersäure, ferner nach Bender durch Einwirkung von Jodäthyl auf neutrales schwefligsaures Natron in zugeschmolzenen Röhren [3]).

Aethylsulfonsaures Kalium $C_2H_5 . SO_2OKa$ erhielt ich, wie oben erwähnt, durch Sättigen der freie Aethylsulfonsäure und Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und Auskochen der zur Trockne eingedampften Masse mit Weingeist. Aus der Lösung krystallisirte dasselbe beim Erkalten in seideglänzenden Blättchen. Es ist leicht in Wasser und heissem Alkohol löslich. Wird dasselbe über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so bräunt es sich, schäumt auf und entwickelt übelriechende Zersetzungsproducte, während schwefelsaures Kalium nebst Schwefelkalium zurückbleibt.

Aethylsulfonsaures Natrium $C_2H_5 . SO_3Na$ krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz.

Aethylsulfonsaures Barium $(C_2H_5SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, rhombischen Tafeln; es ist in Wasser und wässrigem Weingeist löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Unter 100° C. verlieren die Krystalle schon ihr Wasser und werden dabei weiss und undurchsichtig.

---

1) Poggend. Ann. 47, 153; 49, 323.
2) Ann. Chem. Pharm. 65, 251.
3) Das. 148, 96.

Aethylsulfonsaures Zink erhielt Löwig ebenfalls durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Zink. Es krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in dendritisch aneinander gereihten undeutlichen Krystallen.

Die ätherische Lösung des im Anfange schon erwähnten, von der wässrigen Lösung der Aethylsulfonsäure getrennten, gelblichen Oels wurde im Wasserbade abgedampft, wobei ein hellgelbes, in der Wärme ähnlich wie Asa foetida riechendes, die Augen stark zu Thränen reizendes Oel zurückblieb, das jedoch auch nach dem Trocknen über Chlorcalcium nicht farblos zu erhalten war. Dasselbe röthete Lackmuspapier ganz schwach und war selbst bei — 14° C. nicht zum Krystallisiren zu bringen. Dasselbe wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen, je mehr Wassergehalt der Alkohol hat, desto unlöslicher ist es darin. Es ist, wie oben bemerkt, specifisch schwerer als Wasser und besitzt als specifisches Gewicht 1,223 bei 19° C. Auf Papier macht es einen nicht verschwindenden Fettfleck. Ueber 100° C. erhitzt, färbt es sich dunkler und es entweichen die Augen stark angreifende Dämpfe. Der Destillation unterworfen, zersetzt sich dasselbe vollständig bei 150—160° C., dasselbe fand auch im luftleeren Raume statt.

Mit metallischem Kalium geschmolzen, ergab das Oel keine Reaction auf Stickstoff.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,164 grm. Substanz gaben

0,2065 CO_2.
0,0715 H_2O.

2) 0,275 grm. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode mit rauchender Salpetersäure und chromsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohre erhitzt:

0,614 grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0843 grm. S.

Die Formel dafür würde demnach sein: $C_6H_{10}S_2O_4$

	gef.	ber.
C_6	= 34,34	34,28.
H_{10}	= 4,84	4,76.
S_2	= 30,66	30,44.
O_4	= —	30,44.

Dieses Oel scheint, indem ich gleich die doppelte Atomanzahl, also $C_6H_{10}S_2O_4$, nicht die einfache $C_3H_5SO_2$, annehme, ein dem von Desains[1]) dargestellten Aethylbioxysulfocarbonat ähnlich zusammengesetzter Körper zu sein, in welchem zwei Atome Schwefel des Aethylbioxysulfocarbonat durch zwei Atome Sauerstoff vertreten sind, entsprechend dem von Debus[2]) bei der Einwirkung des Jods auf kohlensaures Aethylkaliumsulfuret (nach Salomon: Carbonyloxyäthylsulfokalium) erhaltenen sauren kohlensauren Aethylbisulfuret.

Folgende Formeln mögen dies anschaulich machen:

Aethylbioxysulfocarbonat nach Debus oder Aethylbisulfocarbonsulfid nach Salomon: $\begin{matrix} CS & OC_2H_5 \\ CS & S_2 \\ & OC_2H_5 \end{matrix}$;

Der von mir erhaltene Körper, welchen man am besten der Formel nach Dicarbonyloxäthylsulfid nennen kann, entsprechend dem von Debus dargestellten sauren kohlensauren Aethylbisulfuret, für welches jedoch mehrere Constitutionsformeln aufgestellt werden können:

I. $\begin{matrix} CS & OC_2H_5 \\ CS & O_2 \\ & OC_2H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CO & OC_2H_5 \\ CO & S_2 \\ & OC_2H_5 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CO & SC_2H_5 \\ CO & O_2 \\ & SC_2H_5 \end{matrix}$

Von letzter Formel kann jedoch vollständig abgesehen werden, da das Radical SC_2H_5 des Xanthogensäureäthers zur Bildung der Aethylsulfonsäure verbraucht wird.

In Hinsicht auf die Bildung aus dem Xanthogensäureäther könnte meiner Meinung nach am einfachsten

---

1) Ann. Chem. Pharm. 64, 325.

2) Das. 75, 142.

die Zersetzung auf folgendem Wege vor sich gehen, wo das Oel dann Dicarbsulfüroxäthyloxyd heissen würde:

$$2CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 8O + 2H = 2C_2H_5SO_3H + CS\begin{matrix}OC_2H_5\\O_2\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Xanthogensäure-äther. — Aethylsulfonsäure. — Dicarbsulfüroxäthyloxyd.

Jedoch möchte ich für das Dicarbonyloxäthylsulfid die zweite Formel $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\S_2\\OC_2H_5\end{matrix}CO$ als die richtigere annehmen, was ich später durch die Zersetzungsproducte klar machen werde.

Ausser diesen beiden Körpern, der Aethylsulfonsäure und dem Dicarbonyloxyäthylsulfid, bildet sich wahrscheinlich aus dem Schwefelgehalte des letzteren Körpers eine im Vergleich zur angewandten Menge des Aethers geringe Quantität Schwefelsäure.

Um die Constitution des Körpers festzustellen, wurde derselbe den nachstehenden Einwirkungen unterworfen:

Verhalten gegen Kalihydrat.

Mischt man eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung des Dicarbonyloxäthylsulfid, so bilden sich unter Erwärmen vollständig farblose Krystalle, die jedoch bei nicht absolutem Alkohol sich wieder lösen und als ölige Schicht, die aus einer concentrirten wässrigen Lösung der Krystalle besteht, zu Boden sinken. Die Krystalle wurden durch Verdunsten der Lösung im Vacuum als lange glänzende Nadeln erhalten, die dem xanthogensauren Kali isomorph zu sein scheinen.

Die Analyse ergab als Resultat die Formel des Carbonyloxyäthylsulfokalium $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SKa\end{matrix}$, welches Salz Salomon bei der Behandlung der das Radical Carbsulfür

enthaltenden Schwefelkohlensäureäther stets erhalten hatte, nämlich:

0,11825 grm. Substanz gaben mit kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht: 0,1875 grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0258 grm. S = 21,81 %, während die Formel 22,22 % S verlangt. —

Das Carbonyloxyäthylsulfokalium entsteht auch nach Bender bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Kohlenoxysulfid, ferner nach Chancel durch Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Kaliummercaptid. Debus nennt dasselbe kohlensaures Aethylkaliumsulfuret, Kolbe schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium. —

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich jedoch in wenigen Tagen in wässriger Lösung, sogleich aber beim Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung in kohlensaures Kali, Weingeist und Schwefelwasserstoff. Mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, zerfällt es in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein Kalisalz der angewandten Säure. Das Carbonyloxyäthylsulfokalium mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Durch Alkalien und alkalische Erden und durch schwefelsaures Zink wird es nicht gefällt. Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen gelblichen mit einem ölartigen Körper behafteten Niederschlag.

Verhalten gegen Ammoniak.

Eine ätherische Lösung des Dicarbonyloxäthylsulfid wurde mit Ammoniakgas gesättigt, die Flüssigkeit bräunte sich unter starkem Erwärmen und Ausscheidung von Schwefel. Unter der Luftpumpe bei langsamer Verdunstung schied sich noch Schwefel in langen prismatischen Nadeln aus. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit effloreseirten an den Wänden des Gefässes hinauf

kleine weisse Prismen, denen ein gelblich braunes Oel anhaftete. Letzteres wurde durch Aether von den Krystallen entfernt, die Krystalle aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab Folgendes:

1) 0,10075 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegten Kupferspiralen:

0,037 grm. CO_2.
0,00675 grm. H_2O.

2) 0,165 grm. Substanz gaben bei 750 mm. Druck und 18,5° C. =

37,5 cbcm. N. = 0,0339 grm. N.

Die daraus berechnete Formel führt zu der des Allophansäureäthers:

	gef.	ber.
C_4	= 36,72	36,36
H_8	= 6,69	6,06
N_2	= 20,54	21,21
O_3	= —	36,36

Das Oel, welches ich neben dem Allophansäureäther erhielt, zeigte einen höchst unangenehmen Geruch, war unlöslich in Wasser und sank darin zu Boden, leicht löslich in Aether. Jedoch konnte ich, wegen der sehr geringen Menge, keine weiteren Untersuchungen damit anstellen. Debus nimmt dasselbe als eine Schwefelverbindung des Aethyls an.

Der Allophansäureäther ist von Liebig und Wöhler entdeckt beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol. In heissem Alkohol ist er leicht löslich und scheidet sich aus demselben in kleinen Krystallen ab. Er ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in der Wärme und verflüchtigt sich, weiter erhitzt, zum Theil als geruchloser Rauch; durch Barytwasser sowie durch weingeistige Kalilösung wird derselbe zersetzt, indem sich allophansaure Salze bilden. In geschlossenen Röhren

mit wässrigem Ammoniak auf 100°C. einige Stunden erhitzt, verwandelte er sich in Biuret: $CO\begin{matrix}NH_2\\NH\\NH_2\end{matrix}$, wobei Alkohol als Nebenproduct gebildet wurde. Dasselbe krystallisirte in kleinen weissen Krystallen und gaben dieselben in Wasser gelöst mit Kupfervitriollösung und Natronlauge versetzt die charakteristische röthlich violette Färbung.

Aus dieser Zersetzung des Dicarbonyloxäthylsulfids in den Allophansäureäther schliesse ich, dass dasselbe nicht die aus dem Xanthogensäureäther sich direct ableitende Formel: $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\O_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt, sondern die von mir unter II. angeführte: $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\S_2\\OC_2H_5\end{matrix}$, wie sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\S_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH\\OC_2H_5\end{matrix} + S + H_2S + C_2H_6O.$$

Dicarbonyloxäthylsulfid. — Allophansäureäther.

II. Oxydation des Carbonyldisulfodiäthyl. $= CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung erhielten Schmitt und Glutz[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl als fast wasserhelle Flüssigkeit nach folgender Gleichung:

$$2(C_2H_5SCN) + 3H_2O + H_2SO_4 = CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + CO_2 + 2(H.NH_4.SO_4).$$

Rhodanäthyl. — Carbonyldisulfodiäthyl.

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

Salomon[1]) erhielt dasselbe durch Einwirkung von Phosgengas auf Natriummercaptid in der Kälte:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5S\\Na\end{matrix}\right) + COCl_2 = CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2NaCl.$$

Natriummercaptid. Phosgen. Carbonyldisulfodiäthyl.

In Betreff der Eigenschaften dieses Aethers will ich nur auf die betreffende Abhandlung von Schmitt und Glutz hinweisen.

Die Darstellung geschah nach der zuerst angegebenen Methode. Was die Oxydation anbelangt, so verfuhr ich damit auf dieselbe Weise wie bei dem Xanthogensäureäther. Auch hierbei entstanden Dämpfe von Untersalpetersäure, ausserdem bildeten sich analog dem Xanthogensäureäther Aethylsulfonsäure und Kohlensäure. Die Bildung eines dem Dicarbonyloxäthylsulfid analogen Körpers konnte ich, wie aus der Zusammensetzung des Aethers vorauszusehen war, nicht wahrnehmen.

Die Zersetzung würde demnach auf folgendem Wege vor sich gehen.

$$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 7O = 2C_2H_5SO_3H + CO_2.$$

Carbonyldisulfodiäthyl. Aethylsulfonsäure.

Die Aethylsulfonsäure erkannte ich an ihrem aus Alkohol krystallisirenden Kalisalze.

III. Oxydation des Carbsulfürdisulfodiäthyl. $= CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$.

Dieser Aether, auch unter dem Namen Trisulfocarbonsäureäther bekannt, wurde von Schweizer und

1) Journ. für pract. Chem. 6, 444.

Löwig 1844 zuerst dargestellt, von Debus und Husemann genauer studirt.

Die Darstellung des Aethers geschah nach der Vorschrift von Husemann[1]), indem ich Bromäthyl zu dem durch Weingeist erhaltenen trisulfocarbonsauren Natrium goss; nach Verlauf von 20—25 Minuten war die Reaction beendet. Die nähere Beschreibung der Darstellungsweise ist von Husemann in der oben erwähnten Abhandlung angegeben, und erlaube ich mir auf dieselbe hinzuweisen.

Das Carbsulfürdisulfodiäthyl liess ich, um es zu oxydiren, ebenfalls tropfenweise in rauchende Salpetersäure einfliessen, wobei auch Untersalpetersäure, Stickoxyd und Kohlensäure frei wurde. Auch hier erhielt ich bei ungenügender Oxydation ein gelbliches Oel, welches durch Wasser ausgeschieden wurde. Dasselbe ergab sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als ein dem Dicarbonyloxäthylsulfid analog zusammengesetzter Körper, sondern als unzersetzter Trisulfocarbonsäureäther; als specif. Gewicht fand ich 1,149 bei 18°C. (nach Salomon: 1,152 bei 19°C.). Auch bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung erhielt ich ein auf den Trisulfocarbonsäureäther führendes Resultat.

In der wässrigen Lösung befand sich ebenfalls die Aethylsulfonsäure, die ich ebenfalls an dem Kali- und Barytsalze erkannte, nebst einer grösseren Menge Schwefelsäure.

Die Kalibestimmung dieses Salzes ergab aus 0,17625 grm. Substanz 0,10475 Ka_2SO_4, entspr. 0,0469 Ka = 24,5 % Ka, während die Formel des äthylsulfonsauren Kali 24,68 % Ka verlangt.

Die Zersetzung des Carbsulfürdisulfodiäthyl geht demnach auf folgende Weise vor sich:

1) Ann. Chem. Pharm. 123, 67.

$$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 12O + 4H = 2C_2H_5SO_3H + CO_2 + H_2SO_4.$$

Carbsulfürdisulfodiäthyl. Aethylsulfonsäure.

Aus allen diesen Oxydationen der Schwefelkohlensäureäther geht vor Allem die gleichmässige Ueberführung des Radicals SC_2H_5 in die Aethylsulfonsäure $C_2H_5SO_3H$ hervor.

Analog der Bildung des Dicarbonyloxäthylsulfids aus dem Xanthogensäureäther könnte, glaube ich, nur noch ein Aether aus der Reihe der Schwefelkohlensäureäther, nämlich das Carbonyloxysulfodiäthyl $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$ neben Aethylsulfonsäure einen analog zusammengesetzten Körper, in welchem kein Schwefel mehr enthalten sein würde, von der Zusammensetzung $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\O_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ liefern, jedoch bezweifle ich, dass dieser Körper beim Zugegensein der geringsten Menge eines Oxydationsmittels bestehen bleiben würde, da der die beiden Radicale $COOC_2H_5$ zusammenhaltende Sauerstoff jedenfalls keine so grosse Bindefähigkeit besitzt als der Schwefel in dem Dicarbonyloxäthylsulfid, und würde meiner Meinung nach diese Verbindung immer gleich wieder in Kohlensäure und Alkohol zerfallen.

Der Aether Carbsulfürdioxydiäthyl $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ wird, wenn nicht das Aethylradical den Schwefel an sich reisst und dann zu Aethylsulfonsäure oxydirt wird, 2 Mol. Alkohol nebst Kohlensäure und Schwefelsäure bilden.

Der Kohlensäureäther $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ selbst endlich wird direct in Kohlensäure und 2 Mol. Alkohol zerfallen; wenigstens glaube ich, die Zersetzung dieser drei letzten Aether auf die genannte Art aus den vorhergehenden Untersuchungen ableiten zu dürfen.

Um eine Uebersicht der Oxydationsproducte der einzelnen Aether zu haben, möge es gestattet sein, dieselben noch einmal zusammenzustellen:

1) $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2 + O = 2C_2H_6O + CO_2.$

Kohlensäureäther. — Alkohol. — Kohlensäure.

2) $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2 + O_4 = C_2H_5SO_3H + C_2H_6O + CO_2$

Carbonyloxysulfodiäthyl. — Aethylsulfonsäure. — Alkohol. — Kohlensäure.

3) $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2 + O_7 = 2C_2H_5SO_3H + CO_2$

Carbonyldisulfodiäthyl. — Aethylsulfonsäure. — Kohlensäure.

4) $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_4 + O_6 = 2C_2H_6O + H_2SO_4 + CO_2.$

Carbsulfürdioxydiäthyl. — Alkohol. — Schwefelsäure. — Kohlensäure.

5a) $2CS\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2 + O_8 = 2C_2H_5SO_3H + \begin{matrix}CO\begin{matrix}OC_2H_5\\S_2\end{matrix}\\CO\begin{matrix}\\OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$

Carbsulfüroxysulfodiäthyl. — Aethylsulfonsäure. — Dicarbonyloxäthylsulfid.

5b) $\begin{matrix}CO\begin{matrix}OC_2H_5\\S_2\end{matrix}\\CO\begin{matrix}\\OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_6 + O_{10} = 2C_2H_6O + 2H_2SO_4 + 2CO_2$

Dicarbonyloxäthylsulfid. — Alkohol. — Schwefelsäure. — Kohlensäure.

6) $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_4 + O_{12} = 2C_2H_5SO_3H + H_2SO_4 + CO_2$

Carbsulfürdisulfodiäthyl. — Aethylsulfonsäure. — Schwefelsäure. — Kohlensäure.

Am Schluss meiner Arbeit möge es mir vergönnt sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Kolbe und Herrn Professor Otto für die Unterstützung, welche sie mir im Verlauf derselben zu Theil werden liessen, und für ihre freundlichen Rathschläge meinen Dank auszusprechen.